

GFA 2017 : 15e Colloque du Groupe Français des Argiles

22-24 mai 2017

Aix-Marseille

France

Table des matières

Session Environnement et sols	4
Magnetically assisted flocculation of clay suspensions, Sofia Housni [et al.]	5
Compréhension et modélisation du comportement des fluides et des solutés en milieux insaturés à l'échelle microscopique, Sébastien Le Crom [et al.]	7
Heteroaggregation of titanium dioxide nanoparticle with clay colloids as compared to a natural river suspended particulate matter, Danielle Slomberg [et al.]	8
Session Géologie (gisement, hydrothermalisme...)	10
Facteurs de contrôle de la sédimentation argileuse d'âge Miocène supérieur du bassin de Guercif (Maroc oriental), Jemaa Amakrane [et al.]	11
Variations de la porosité des argiles dans une zones de faille, Pierre Henry [et al.]	13
Session Structure, chimie et propriétés des minéraux argileux et matériaux hybrides	15
Valorisation de l'argilite du callovo oxfordien sous forme de géopolymères : étude des températures et des procédés de calcinations, Colin Dupuy [et al.]	16
Influence of crystal structure defects on small-angle neutron scattering/diffraction patterns, Eric Ferrage [et al.]	17
Etude de l'hydratation et du comportement sous irradiation d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), Maxime Lainé [et al.]	19
Compréhension des phénomènes conduisant aux hybrides organo-minéraux, Mathilde Poirier [et al.]	20

Experimental and numerical investigation of particle orientation in clay porous media, Thomas Dabat [et al.]	22
Contrôle cristallochimique des propriétés mécaniques des phyllosilicates 2:1, Jeremie Berthonneau [et al.]	24
Etude des interactions entre des argiles crues et un consolidant à base de silicate d'éthyle pour le traitement des tablettes mésopotamiennes, Atika Chemmi [et al.]	26
Recent progress in the synthesis of imogolite and imogolite-like clay minerals. A focus on the sphere/ tube transition, Pierre Picot [et al.]	28
Elaboration de microsphères d'Hydroxydes Doubles Lamellaires multifonctionnelles par séchage aérosol, Vanessa Prevot [et al.]	30
Session Applications industrielles des argiles (nanomatériaux, céramiques, zéolites. . .)	32
Organoclays nonioniques : des matériaux polyvalents pour l'adsorption de produits pharmaceutiques, Tiago De Oliveira	33
Etudes géologique, physicochimique et comportement thermique des argiles de la formation Drija (Jebel Bargou) et possibilité d'utilisation pour la fabrication de céramique, Ali Bennour	35
Détermination de l'origine des argiles utilisées dans la fabrication des céramiques archéologiques des monuments historiques de la ville Marrakech, Maroc., Mouhssin El Halim [et al.]	36
Elaboration of carminic acid – smectites hybrids pigments: Focus on chemical interactions, David Guillermin [et al.]	37
Les sédiments des Pertuis charentais, des matériaux fins naturels valorisables dans l'industrie de la terre cuite ?, Frédéric Haurine [et al.]	39
Adsorption de l'Amarante sur une matrice argileuse ” Smectite – Chitosane ”, S Hamza [et al.]	41
Session Avancées technologiques et méthodologiques pour l'analyse des argiles	42
Imagerie et caractérisation structurale de nanoparticules de HgS dans la matière organique : résultats et défis, Anne-Claire Gaillot [et al.]	43
Caractérisation de la taille, la forme, la charge des argiles, Michel Terray	44

Les avancées technologiques des détecteurs pour la diffraction des rayons-X, Francis De Prins	45
---	----

Liste des auteurs	45
--------------------------	-----------

Session Environnement et sols

Magnetically assisted flocculation of clay suspensions

Sofia Housni ^{*} ¹, Sébastien Abramson[†] ¹, Laurent Michot[‡] ¹

¹ Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX) – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – 4, place Jussieu 75252 Paris, France

Flocculation is a physicochemical process during which colloidal particles in suspension agglomerate and form bigger particles called flocs. Thanks to their large size, the flocs are characterized by an appreciable settlement rate, which allows their separation from the liquid phase. This method is used in many applications, especially in water treatment. However, this process is generally limited by the relatively slow decantation of the flocs under gravity, due to their low density. Our work consists in studying the replacement of conventional flocculating agents used in water treatment, such as inorganic salt or organic polymer, by magnetic nanoparticles, to facilitate the decantation step. The aim of the study is to treat model colloidal aqueous suspensions composed of Beidellite platelets by Maghemite nanoparticles, the obtained magnetic flocs being recovered using a simple Nd-B-Fe magnet. First, magnetic maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles were synthesized, sorted into different sizes, and dispersed in slightly acidic solutions. [1, 2] Those dilutions were then added to suspensions of Beidellite platelets having an average diameter of 500 nm, those platelets belong to the smectite family with a substitution in the tetrahedral sheet and the ability to swell. [3] The flocculation was immediately observed due to the strong electrostatic interactions between the positively charged nanoparticles and the negatively charged clay lamellae. After 1 min of stirring, the flocs were left to settle in presence of a Nd-B-Fe magnet. In comparison to gravity, the settlement rate of the flocs resulting from the magnetic field gradient was up to 100 times faster. First, we will describe our results about the physico-chemical conditions allowing the formation of the magnetic flocs. We will also give an estimation of the settlement rates of the flocs, depending on the way of decantation (magnet or gravity), and on the main parameters varied during the flocculation. Finally, we will present our first attempts to determine the multiscale structure of the flocs. Thanks to cryoTEM and SAXS experiments, we obtained a first description of the organization at the nanometer scale. But the complexity of the system led us to use SANS [4] and to recompute the Small Angle Scattering curves by image analysis of the optical micrographs of the flocs.

R. Massart, Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *Magnetics* MAG-17,1981

V. Cabuil, Ferrofluides à base de maghémite : synthèse, propriétés physicochimiques et magnéto-optiques, Ph.D.Thesis, 1987, University Pierre et Marie Curie.

L. Bailey, H. Lekkerkerker, G. Maitland, Smectite clay – inorganic nanoparticles mixed suspen-

*Intervenant

†Auteur correspondant: sebastien.abramson@upmc.fr

‡Auteur correspondant: laurent.michot@upmc.fr

sions: phase behavior and rheology, *Soft Matter* 2015

F. Cousin, V. Cabuil, P. Levitz, Magnetic colloidal particles as probes for the determination of the structure of laponite suspensions, *Langmuir* 2002

Compréhension et modélisation du comportement des fluides et des solutés en milieux insaturés à l'échelle microscopique

Sébastien Le Crom ^{*} ¹, Virginie Marry ¹, Christophe Tournassat ²,
Jean-Charles Robinet ³

¹ Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005, Paris, France (PHENIX)
– Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – 4 Place Jussieu 75005 Paris, France

² Bureau de recherches géologiques et minières (BRGM) – Bureau de Recherches Géologiques et
Minières (BRGM) – France

³ Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) – ANDRA – ANDRA Parc de la
Croix Blanche rue Jean Monnet 92298 Chatenay Malabry France, France

De nombreuses études, à la fois expérimentales et théoriques, se sont intéressées aux performances des milieux argileux comme barrière naturelle dans le cadre du stockage des déchets radioactifs en évaluant la diffusion d'espèces mobiles dans des milieux argileux saturés en eau. Cependant, l'environnement sélectionné par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) pour le projet de stockage profond Cigéo[1] sera partiellement insaturé de façon transitoire au voisinage des colis et des galeries après forage. Les simulations du transfert diffusif des espèces aux échelles des structures de stockage se basent sur des données, obtenues pour une très grande majorité, sur des échantillons saturés en eau. Les données pour les milieux insaturés sont beaucoup plus rares alors que l'insaturation peut avoir un effet considérable sur les distributions des espèces mobiles dans les pores ainsi que leurs coefficients de diffusion.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la distribution des ions et à leurs propriétés diffusives à l'échelle d'un pore de montmorillonite sodique, qui est un des constituants principaux de la bentonite. Les feuillets de la montmorillonite possédant une charge structurale négative, il y a une surconcentration des cations à la surface et une exclusion partielle des anions de l'espace interfoliaire. Cette distribution est plutôt bien décrite dans le cas saturé par le modèle de double couche mais a été peu étudiée dans le cas d'une surface en contact avec un pore insaturé. Dans cette étude, l'impact de l'insaturation sur la distribution spatiale des ions est estimé à l'échelle microscopique par des simulations de Dynamique Moléculaire, en présence ou non d'électrolyte (NaCl) et en fonction du taux d'insaturation. Ces résultats sont comparés à des modèles théoriques macroscopiques de type modèle de Poisson-Boltzmann et pourront être intégrés dans des approches numériques mésoscopiques de type transport réactif[2].

ANDRA. Dossier **2005**, Référentiel du site Meuse/Haute Marne. Tome 2; Report CRPADS040022_B.
Tinnacher, R. M., Holmboe, M., Tournassat, C., Bourg, I. C. & Davis, J. A. Ion adsorption and diffusion in smectite: molecular, pore, and continuum scale views. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**

*Intervenant

Heteroaggregation of titanium dioxide nanoparticle with clay colloids as compared to a natural river suspended particulate matter

Danielle Slomberg ^{* 1}, Jerome Labille ², Anne Pariat ¹, Antonia Praetorius ³, Patrick Ollivier ⁴, Olivier Radakovitch ¹, Nicole Sani-Kast ³, Martin Scheringer ³

¹ CEREGE UM34, CNRS, Aix-Marseille University, IRD – CNRS : UMR7330 – France

² CEREGE UM34, CNRS, Aix-Marseille University, IRD – CNRS : UMR7330 – 13545 Aix en Provence, France, France

³ ETH Zurich, Institute for Chemical and Bioengineering, Zurich, Switzerland – Suisse

⁴ BRGM, 45060 Orléans, France – BRGM – France

The fate of engineered nanoparticles (ENPs) in natural aqueous environments is influenced by dispersion and transport over opposed to aggregation and deposition, all related to environmental factors as well as those intrinsic to the nanoparticles themselves. For example, at environmentally relevant concentrations ($\mu\text{g/L}$), TiO₂ ENPs likely have a higher probability of interacting with suspended particulate matter (SPM) such as clay colloids present at mg/L or greater concentrations in natural surface waters, rather than with themselves, favoring heteroaggregation scenario. With both high specific surface area and reactivity, the clay colloids may act as TiO₂ ENP carriers in the water column, strongly affecting their fate and transport via the heteroaggregation process (1).

Herein, mechanistic evaluation of TiO₂ ENP fate in surface waters was assessed by measuring their heteroaggregation with different types of mineral SPM. Montmorillonite and Illite were identified as the most abundant clay colloids present in the Rhone water SPM, cohabitating with a mixture of quartz, calcite, chlorite, feldspar and muscovite (2,3). These minerals were used to guide the selection of relevant SPM analogues. The TiO₂ ENPs ($\mu\text{g/L}$) were spiked into synthetic riverine waters containing one of the main SPM analogues, their mixture, or the natural Rhone water SPM. The TiO₂ ENPs demonstrated a significant affinity for clay colloids as well as for the natural SPM, which lead to rapid heteroaggregation measured by time-resolved laser diffraction.

In addition to determining the ENP/SPM heteroaggregation kinetics and attachment efficiencies, the influence of NOM on the TiO₂ ENP fate and behavior was also assessed. Four common families of NOM analogues (i.e., proteins, polyhydroxy aromatics, polysaccharides, and amino sugars) were added to the SPM-containing synthetic waters to evaluate the role of NOM on the TiO₂ ENP compartmentalization.

Together, these mechanistic data, coupled to a river-scale fate model (4) will aid in ranking potential TiO₂ ENP fate scenarios and assessing their risk within natural aqueous environments.

*Intervenant

This work was funded by the French National Research Agency as NANOHETER under the frame of SIINN. <http://nanoheter.cerege.fr>

References:

1. Labille, J., et al., Heteroaggregation of titanium dioxide nanoparticles with natural clay colloids. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 6608-6616.
2. Slomberg, D., et al., Characterization of suspended particulate matter in the Rhone River: insights into analogue selection. *Environ. Chem.* **2016**. 13 (5) 804-815
3. Slomberg, D., et al., Insights into natural organic matter and pesticide characterisation and distribution in the Rhone River. *Environ. Chem.* **2016**. *in press*.
4. Sani-Kast. N., et al., Addressing the complexity of water chemistry in environmental fate modeling for engineered nanoparticles. *Sci. Tot. Environ.* **2015**, *535*, 150-159.

Session Géologie (gisement,
hydrothermalisme...)

Facteurs de contrôle de la sédimentation argileuse d'âge Miocène supérieur du bassin de Guercif (Maroc oriental)

Jemaa Amakrane ^{*† 1}, Kamal El Hammouti ¹, Ali Azdimousa ¹, Nathalie Fagel ²

¹ Laboratoire des géosciences appliquées – Maroc

² UR AGEs, Argiles, Géochimie et Environnements sédimentaires – Maroc

Le bassin néogène de Guercif représente l'un des bassins clefs pour la compréhension des échanges d'eau entre l'Océan Atlantique et la Méditerranée au cours de Tortonien supérieur et au début de Messinien, en raison de sa position géographique dans la partie orientale du paléodétroit sud rifain. Le présent travail a pour objectif d'apprécier l'évolution paléogéographique des dépôts sédimentaires de la série néogène du bassin de Guercif. Dans ce but nous avons levé une coupe synthétique au Sud-Ouest du bassin au niveau de la formation d'Oued Zobzit. La coupe présente une grande partie de la succession naturelle de la série tortonienne-messinienne et se termine par des dépôts continentaux d'âge Pliocène. L'évolution des assemblages argileux montre que leur mise en place s'est effectuée en l'absence de toutes influences diagénétiques. Les minéraux argileux sont donc liés essentiellement à la conjugaison de facteurs paléogéographiques.

L'activité tectonique distensive au cours du Tortonien supérieur qui affecte le bassin est responsable d'apports détritiques des bordures continentales riches en minéraux primaires (illite et chlorite). Par la suite, la smectite associée à ces minéraux primaires, présente des raies de diffraction mal définies suggérant la présence de phases mal cristallisées qui caractérise le processus d'altération de surface. Au sommet du Tortonien supérieur, l'apparition en faible proportion de la palygorskite reflète le début du déclenchement de processus d'évaporation et de confinement. Au Messinien, une surélévation d'origine tectonique combinée à d'importants apports détritiques provenant de l'arrière-pays provoque un comblement du bassin, contribuant ainsi à l'installation de conditions évaporitiques et de confinement nécessaires au développement des palygorskites.

L'influence du climat au Tortonien supérieur s'exprime par des apports de smectite pendant les périodes d'aplanissement des reliefs. Ensuite, l'apparition de la palygorskite suggère des conditions climatiques chaudes avec des pulsations humides. L'abondance de la palygorskite annonce un réchauffement climatique au cours du Messinien avec des conditions plus chaudes et plus arides que celles qui régnaient au Tortonien supérieur.

La transgression tortonienne a eu tendance à envahir les reliefs et s'accompagne d'une sédimentation essentiellement détritique (illite, chlorite, quartz, feldspaths). Ces conditions défavorisent la genèse des smectites néoformées. Vers la fin du Tortonien, la variation eustatique se traduit par une diminution progressive de la tranche d'eau, ce qui a favorisé l'occurrence de palygorskite et annonce le début du confinement. Au début du Messinien, le retrait de la mer accentue

*Intervenant

†Auteur correspondant: jamaa_42@hotmail.com

l'évaporation et le confinement, favorisant le développement de la palygorskite.

Variations de la porosité des argiles dans une zones de faille

Pierre Henry *¹, Audrey Bonnelye², Pierre Dick³, Jean-Michel Matray³,
Raymi Castilla⁴, Claude Gout⁴, Hélène Miche⁵, Daniel Borschneck⁵,
Mélody Lefevre⁵, Christian David⁶, Alexandre Schubnel⁷, Yves Guglielmi⁵

¹ Centre européen de recherche et d'enseignement de géosciences de l'environnement (CEREGE) – Aix Marseille Université, INSU, Institut de recherche pour le développement [IRD], CNRS : UMR7330 – Europ ole Méditerranéen de l'Arbois - Avenue Louis Philibert - BP 80 - 13545 Aix-en-Provence cedex 4, France

² Université Cergy-Pontoise et ENS Paris – UCP – France

³ IRSN – Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) – France

⁴ TOTAL – TOTAL – France

⁵ CEREGE – Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement [CEREGE] – France

⁶ Université de Cergy-Pontoise – UCP – France

⁷ ENS Paris – Ecole Normale Supérieure de Paris - ENS Paris – France

L'évolution de la porosité des roches argileuses au cours de la déformation dépend de leur état de consolidation et des contraintes appliquées. Les sols et sédiments argileux ont généralement un comportement dilatant et fragile à faible pression de confinement et un comportement ductile et compactant à haute pression de confinement. Des expériences triaxiales sur des argilites Toarciennes de faible porosité (10-12 %) et fortement anisotropes ont cependant montré que le comportement ductile observ e à haute pression pouvait rester associ e à de la dilatance. Ce comportement ductile se manifeste à l'échelle microscopique pas des modifications de la texture de la matrice argileuse. Nous étudions ici les variations de la porosité des argilites du Toarcien dans une petite zone de faille naturelle de longueur > 100 m et de déplacement > 5 m traversant le laboratoire sous terrain de l'IRSN à Tournemire. La porosité, la teneur en eau, la saturation et la densité de grain ont été déterminées sur des échantillons pr elev es par carottage. Des analyses élémentaires de la roche totale ont été effectuées par fusion alcaline et ICP-AES, ainsi que des analyses par diffraction X de la roche totale et de la fraction argileuse. Des volumes tomographiques des carottes ont été acquis sur un scanner X hélicoïdal et la valeur moyenne de densité X (CT) déterminée par tranche de 1 cm après élimination par seuillage des fractures, des pyrites et des veines de calcite. L'analyse en composantes principales montre une anticorrélation entre CT d'une part et porosité ou teneur en eau d'autre part. Une relation linéaire entre teneur en eau et valeurs de densité CT ($R=0.84$) peut être établie indépendamment de la composition chimique. Les variations de CT peuvent ainsi être utilisées pour quantifier les variations de porosité liées aux structures. Le c oeur de la zone de faille comprend des zones br echiques et des zones de fabrique écailleuse dans lesquelles une augmentation de la porosité matricielle (> 14%) par rapport à celle de l'argilite intacte (10-12 %) est observée. La dissolution de calcite et d'ankérite dans la matrice et la précipitation de calcite dans les veines peut contribuer aux

*Intervenant

variations de densité de grain et de porosité observées dans la zone de faille. Cependant les variations de composition chimique ne peuvent pas entièrement expliquer l'augmentation de porosité observée dans la zone de cœur. Des modifications de la texture de la matrice argileuse liées à la déformation doivent être invoquées.

Session Structure, chimie et propriétés
des minéraux argileux et matériaux
hybrides

Valorisation de l'argilite du callovo oxfordien sous forme de géopolymères : étude des températures et des procédés de calcinations

Colin Dupuy ^{*† 1}, Ameni Gharzouni ², Nathalie Texier-Mandoki ¹, Xavier Bourbon ¹, Sylvie Rossignol ^{‡ 2}

¹ Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) – ANDRA – ANDRA Parc de la Croix Blanche rue Jean Monnet 92298 Chatenay Malabry France, France

² Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) – CNRS : UMR7315, Institut des Procédés Appliqués aux Matériaux, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Université de Limoges – SPCTS, Centre Européen de la Céramique, 12 Rue Atlantis, 87068 LIMOGES CEDEX, France

Si elle est autorisée, la construction du site de stockage de déchets radioactifs Cigéo (Centre industriel de stockage géologique) entraînera l'excavation de plusieurs millions de mètres cubes d'argilites. Le matériau ciblé pour la présente étude est constitué pour environ 50% de minéraux argileux (pour l'essentiel de l'illite et des interstratifiés illite/smectite), 25% de carbonates (majoritairement sous forme de calcite) et près de 20% de tectosilicates (essentiellement sous forme de quartz). Ce matériau provient de la couche du Callovo-Oxfordien au droit du site actuellement envisagé pour l'implantation du stockage. Le travail mené étudie les possibilités de valorisation des argilites excavées à travers des matériaux de type géopolymère. Deux techniques de calcination, four et flash, ont été utilisées pour activer les argilites à différentes températures. L'influence du procédé et de la température de calcination sur les propriétés physiques, chimiques et structurales des argilites a été étudiée. Il a été établi qu'une calcination four, pour une température comprise entre 700 et 800 °C, entraîne une déhydroxylation complète des argiles ainsi qu'une transformation structurale d'aluminium octaédrique en aluminium tétraédrique. Le procédé de calcination flash, quelle que soit la température, conduit à une déhydroxylation partielle des argiles. Enfin, il a été démontré qu'il est possible d'élaborer des matériaux de type géopolymère à partir d'un mélange à 50 % d'argilite crue et de métakaolin. Mais aussi à partir de 100% d'argilite calcinée, quel que soit le procédé de calcination utilisé.

*Intervenant

†Auteur correspondant: colin.dupuy@unilim.fr

‡Auteur correspondant: sylvie.rossignol@unilim.fr

Influence of crystal structure defects on small-angle neutron scattering/diffraction patterns

Eric Ferrage ^{*† 1}, Fabien Hubert ², Emmanuel Tertre ², Alain Baronnet ³,
Olivier Grauby ³, Alfred Delville ⁴, Laurent Michot ⁵, Pierre Levitz ⁵

¹ Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP) – Université de Poitiers, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR7285 – 4 RUE MICHEL BRUNET BAT B27 - CHIMIE 86022 POITIERS CEDEX, France

² INSTITUT DE CHIMIE DES MILIEUX ET MATERIAUX DE POITIERS (IC2MP) – Université de Poitiers, CNRS : UMR7285 – 4 RUE MICHEL BRUNET BAT B27 - CHIMIE 86022 POITIERS CEDEX, France

³ Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) – Aix Marseille Université, CNRS : UMR7325 – CINaM-CNRS Campus de Luminy Case 913 13288 Marseille Cedex 9, France

⁴ Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures (ICMN) – CNRS : UMR7374 – France

⁵ PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX) – ESPCI ParisTech, CNRS : UMR8234, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI – Université Pierre et Marie Curie, Case Courrier 51 4 place Jussieu – 75222 Paris Cedex 5, FRANCE, France

Small-angle (X-ray or neutron) scattering techniques are powerful methods to investigate large scales organization of clay porous media as information on the density contrast between clay material and the pore network can be obtained. At short spatial scales, the internal organization of clay grain is typically obtained from the analysis of hkl diffraction bands. However, it is well known that defects in the crystal structure of clay minerals (e.g., stacking faults, mixed-layering, etc...) control both position and intensity of experimental diffraction bands. Information on the influence of these structure defects on the experimental profiles in the small-angle region is thus crucial in order to provide a continuous description of the scattering properties of clay porous systems over spatial scales.

Recently, we have been interested in the characterization of different size fractions of vermiculite (i.e., 0.1-0.2, 1-2 and 10-20 μm) obtained by sonication process [1]. Using neutron scattering/diffraction method, the degree of anisotropy in particle orientation for the different porous media showed significant size-dependency [2]. In parallel, representative 3D virtual porous media were obtained using a one-by-one particle deposition algorithm, similar to the one proposed by Coelho et al. [3]. The obtained results showed that the experimental data, such as the distribution of particle geometric factors (surface and aspect ratio) as well as particle orientation (rocking curves), were correctly reproduced for the three vermiculite size fractions [4].

Based on these virtual porous media, calculations of theoretical scattering/diffraction profiles are performed and compared to experimental ones. The comparison between experimental and calculated profiles provides sound constrains on the representativeness of the obtained virtual

*Intervenant

†Auteur correspondant: eric.ferrage@univ-poitiers.fr

porous media. Moreover such close confrontation allows getting additional insights on the role played by crystal structure defects on the calculated intensities.

M. X. Reinholdt, F. Hubert, M. Faurel, E. Tertre, A. Razafitianamaharavo, G. Francius, D. Prêt, S. Petit, E. Béré, M. Pelletier, E. Ferrage, *Applied Clay Science*, **77–78**, 18-32 (2013)

F. Hubert, I. Bihannic, D. Prêt, E. Tertre, B. Nauleau, M. Pelletier, B. Deme, E. Ferrage, *Clays and Clay Minerals*, **61**, 397-415 (2013)

D. Coelho, J.-F. Thovert, P.M. Adler, *Physical Review E*, **55**, 1959-1978 (1997)

E. Ferrage, F. Hubert, E. Tertre, A. Delville, L.J. Michot, P. Levitz, *Physical Review E*, **91**, 062210 (2015)

Etude de l'hydratation et du comportement sous irradiation d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Maxime Lainé * ¹, Sophie Le Caer[†] ², Pierre Picot ³, Yuanyuan Liao ³,
Jean-Blaise Brubach ⁴, Pascale Roy , Manuel Pelletier ⁵

¹ Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) – CNRS
: UMR3685, CEA – CEA/Saclay DRF/IRAMIS/NIMBE UMR 3685/LIONS 91191 Gif-sur-Yvette
Cedex, France

² Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) – CNRS
: UMR3685 – CEA/Saclay DRF/IRAMIS/NIMBE UMR 3685/LIONS 91191 Gif-sur-Yvette Cedex,
France

³ Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) – CEA –
CEA/Saclay DRF/IRAMIS/NIMBE UMR 3685/LIONS 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
⁴ SOLEIL (ligne AILES) – SOLEIL – France

⁵ Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) – CNRS : UMR7360,
Université de Lorraine – 15 Avenue du Charmois, 54500 VANDOEUVRE-LES-NANCY, France

Les systèmes lamellaires comme les argiles ou les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont bien connus pour leur capacité d'échange, respectivement de cation et d'anion. Ainsi, les HDL peuvent piéger des anions radioactifs au sein de leur structure et servir pour des applications de dépollution.^{1, 2} C'est pourquoi il est intéressant de comprendre les phénomènes pilotant la réactivité sous irradiation.

Une série de quatre hydroxydes doubles lamellaires (HDL) a été synthétisée par co-précipitation. Ces systèmes dont la composition des feuillets, de type $Mg_{0,8}Al_{0,2}(OH)_2(Ax-)_{0,2/x}.yH_2O$ est identique, ne diffèrent que par la nature de l'anion compensateur (CO_3^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- et Cl^-), choisi pour présenter différents types de réactivité face au rayonnement ionisant. Les mécanismes d'hydratation de ces différents matériaux ont ensuite été étudiés par spectroscopie infrarouge en utilisant la cellule à humidité relative contrôlée disponible sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Ces expériences mettent notamment en évidence le mouvement de l'anion lors de l'hydratation (proche des feuillets dans le système sec, l'anion s'en écarte lors de l'hydratation).

Ces observations apportent alors un éclairage aux expériences de radiolyse, pour lesquelles la sonde de la réactivité utilisée est la quantification, par chromatographie en phase gazeuse, de la production de dihydrogène. Les comportements observés sous irradiation dans les HDL sont notablement différents de ceux mesurés dans le cas des argiles synthétiques comme le talc, la montmorillonite et la saponite.

*Intervenant

[†]Auteur correspondant: sophie.le-caer@cea.fr

Compréhension des phénomènes conduisant aux hybrides organo-minéraux

Mathilde Poirier ^{*† 1}, Christophe Le Roux ¹, Suzanne Fery-Forgues ²,
Olivier Grauby ³, Cyril Aymonier ⁴, Marie Claverie ⁴, Christel Carême ⁵,
Pierre Micoud ¹, François Martin ¹

¹ Géosciences Environnement Toulouse (GET) – Observatoire Midi-Pyrénées, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, CNRS : UMR5563 – Observatoire Midi-Pyrénées 14 Avenue Edouard Belin 31400 Toulouse, France

² Synthèse et physico-chimie de molécules d'intérêt biologique (SPCMIB) – CNRS : UMR5068, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III – bat. 2R1 118 Route de Narbonne 31062 TOULOUSE CEDEX 4, France

³ Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) – CNRS : UMR7325 – CINaM-CNRS Campus de Luminy Case 913 13288 Marseille Cedex 9, France

⁴ Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) – CNRS : UPR9048, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de Biologie et de Physique (ENSCBP), Université de Bordeaux – 87 Av du Dr A. Schweitzer 33608 PESSAC CEDEX, France

⁵ Imerys – 2 place Edouard Bouillères, 31100 Toulouse – France

Les matériaux hybrides organo-minéraux sont de nouveaux matériaux fonctionnalisés associant des molécules organiques à propriété particulière et un support minéral. Ces hybrides sont actuellement en fort développement car ils ouvrent la voie à l'élaboration de matériaux innovants synthétiques et nanométriques pour des applications industrielles très variées [1].

Depuis 2006, l'équipe de l'ERT Géomatériaux du GET de Toulouse travaille sur le développement de phyllosilicates synthétiques non gonflants (talc, mica, kaolinite) sous conditions hydrothermales [2-3]. Tout comme leurs homologues naturels, les particules synthétiques présentent une structure lamellaire mais elles diffèrent cependant de ces dernières par leurs nouvelles propriétés (hydrophilie, taille submicronique, pureté chimique, ...).

Afin de fonctionnaliser ces minéraux synthétiques, leur pouvoir d'adsorption a été testé vis-à-vis de molécules organiques spécifiques via un mode opératoire rapide à mettre en œuvre et bon marché. Les résultats des tests d'adsorption ont montré que ces nouvelles particules minérales présentent un pouvoir d'adsorption inattendu qui est largement décuplé par rapport aux minéraux naturels [4]. L'élaboration de tels nanocomposites est d'autant plus intéressante que les possibilités de combinaison entre molécules organiques et minéraux sont multiples (domaines des agents azurants, des cosmétiques, des polymères ou bien encore de la papeterie, des encres ou des marqueurs biologiques). L'interaction entre le minéral et les molécules organiques adsorbées est mise en évidence par le rôle majeur des groupements silanols dans l'interaction. Cet exposé présentera les principales avancées dans la compréhension des processus liant minéral et produit organique.

*Intervenant

†Auteur correspondant: mathilde.poirier@get.omp.eu

Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. (2011). Applications of advanced hybrid organic(inorganic nanomaterials : from laboratoy to market. Chem. Soc. Rev., 40, 2011, 696.

C. Aymonier, M. Claverie, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud (2016) Composé minéral synthétique, composition comprenant un tel composé et procédé de préparation d'un tel composé. Demande de brevet d'invention internationale n° PCT/FR2016/052454, aux noms du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

A. Dumas, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud (2014) Method for preparing a composition comprising functionalised mineral particles and corresponding composition. Demande de brevet d'invention internationale déposée le 26/06/2013 sous le n° PCT/FR2014/051636, et publiée le 31/12/2014 sous le n° WO 2014/207397 A1, aux noms du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

C. Aymonier, S. Féry-Forgues, C. Le Roux, F. Martin, P. Micoud, M. Poirier (2017). Demande de brevet d'invention français n° FR 17/50612, aux noms du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et de l'Université Paul Sabatier Toulouse III.

Experimental and numerical investigation of particle orientation in clay porous media

Thomas Dabat ^{*† 1}, Arnaud Mazurier ¹, Fabien Hubert ¹, Emmanuel Tertre ¹, Brian Grégoire ¹, Eric Ferrage^{‡ 1}

¹ INSTITUT DE CHIMIE DES MILIEUX ET MATERIAUX DE POITIERS (IC2MP) – Université de Poitiers, CNRS : UMR7285 – 4 RUE MICHEL BRUNET BAT B27 - CHIMIE 86022 POITIERS CEDEX, France

Mutual arrangement of lamellar clay particles most often controls the anisotropic properties of natural clay materials by influencing the morphology of pore network, which in turn impacts the overall directional dependence of fluid transfer within. As a consequence a detailed characterization of the mesoscale properties of clay porous media (orientation of particles and associated shape and size of pores) is necessary in order to connect the mechanisms occurring at different length scales, i.e., from the nanoscale (inter-)layers to the macroscale (centimeter).

Virtual three-dimensional clay porous media were obtained using a sequential deposition algorithm of particles having disc geometry [1-2]. According to this algorithm, the one-by-one particle deposition is performed under a gravitational field using the steepest-descent method. The obtained simulations allowed reproducing a wide range of virtual porous media as defined from the obtained order parameter S ($S=0$ for isotropic system and $S=1$ for perfectly aligned particles in the porous medium; [3]). By plotting the porosity of the media as a function of order parameter S a master curve is observed [2]. Moreover, the obtained virtual porous media can then be used to assess the size of the representative elementary volumes as well as the size and shape of the pores based on the chord length distribution analysis.

Experimental porous media were obtained by sedimentation of PTFE discs in a large column using different solvents. These media were analyzed by X-ray microtomography through the EasyTom XL Duo system (RX-solutions). The porosity and S values from a sub-volume in the column was quantified by means of digital segmentation of pores and discs. The relationship between porosity and parameter S , obtained from both experiments and simulations are in good agreement. Such an agreement corroborates both the pore network morphology and the orientation density functions (ODFs) of clay particles derived from the virtual porous media with different degree of anisotropy.

The results obtained in this study could provide sound constraints for the design of upscaling schemes devoted to predict macroscopic properties of clay materials (e.g, diffusive, dielectric, and elastic properties) on the basis of properties of clay minerals commonly derived at the molecular and mesoscopic scales.

*Intervenant

†Auteur correspondant: thomas.dabat@univ-poitiers.fr

‡Auteur correspondant: eric.ferrage@univ-poitiers.fr

- [1] Coelho, D., Thovert, J.-F., Adler, P. (1997). Geometrical and transport properties of random packings of spheres and aspherical particles. *Phys. Rev. E* 55, 1959-1978.
- [2] Ferrage, E., Hubert, F., Tertre, E., Delville, A., Michot, L.J., Levitz, P. (2015). Modeling the arrangement of particles in natural swelling-clay porous media using three-dimensional packing of elliptic disks. *Phys. Rev. E* 91, 62210.
- [3] Davidson, P., Petermann, D., Levelut, A.-M. (1995). The measurement of the nematic order parameter by x-ray scattering reconsidered. *J. Phys. II* 5, 113-131.

Contrôle cristallochimique des propriétés mécaniques des phyllosilicates 2:1

Jeremie Berthonneau ^{*† 1}, Christian Hoover, Olivier Grauby ², Alain Baronnet ³, Roland Pellenq ⁴, Franz Josef Ulm

¹ Massachusetts Institute of Technology (MIT) – 77 Massachusetts Avenue Cambridge, MA 02139-4307
USA tel 617.258.7093, États-Unis

² Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) – CNRS : UMR7325 – CINaM-CNRS
Campus de Luminy Case 913 13288 Marseille Cedex 9, France

³ Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) – Aix Marseille Université, CNRS :
UMR7325 – CINaM-CNRS Campus de Luminy Case 913 13288 Marseille Cedex 9, France

⁴ Massachusetts Institute of Technology (MIT) – Department of Civil and Environmental Engineering,
États-Unis

Les phyllosilicates comptent parmi les principaux minéraux composant la matrice argileuse des roches sédimentaires. Au cours de l'enfouissement, les feuillets expansifs subissent une transition minérale (illitisation) accompagnée par des substitutions isomorphiques provoquant une augmentation de l'interaction cohésive entre les feuillets. Cette transition est d'intérêt majeur étant donné qu'elle est concomitante à la maturation de la matière organique qui entraîne la production des molécules d'hydrocarbures au sein des roches mères. Son impact sur les propriétés mécaniques des phyllosilicates demeure cependant peu connue. Une étude a donc été conduite sur une collection de phyllosilicates 2:1, représentatifs de deux types de remplissages octaédriques et de la variation de la densité de charge de surface. Six monocristaux (pyrophyllite, talc, vermiculite, phlogopite, muscovite, et clintonite) ont été testés à l'aide d'un nano-indenteur dans les directions parallèle (x1) et perpendiculaire (x3) aux feuillets. Les modules d'indentation (M) et les duretés (H) suivent une loi puissance dans la direction x1, alors qu'une relation linéaire s'applique aux résultats dans la direction x3. Si l'on y associe le ratio M/H, correspondant à la ductilité, une différence claire apparaît entre les réponses mécaniques des deux directions. Une étude cristallographique des échantillons a permis de calculer l'énergie de cohésion qui définit l'attraction interfoliaire (U_i). Il a été mis en évidence que cette énergie définit l'élasticité, la dureté et la ductilité de ces matériaux. Les énergies de liaison emmagasinées au sein des couches tétraédriques ou octaédriques ont un rôle secondaire. Ces résultats ont permis la dérivation de relations mathématiques prédisant la rigidité ainsi que la dureté de ces cristaux. Ces relations ont été confrontées aux mesures faites sur les particules composant les matrices argileuses de nombreuses roches mères. Il en ressort que plus la cohésion interfoliaire augmente au cours du phénomène d'illitisation, plus les particules perdent leur capacité à dissiper l'énergie appliquée par le biais d'un mécanisme de dislocation entre les feuillets. Cela entraîne une augmentation de la fragilité des particules argileuses en fonction de l'enfouissement. L'avancement du degré d'illitisation peut donc être utilisé comme un indicateur de la propension des formations riches en hydrocarbures à la propagation de fractures. Ces résultats permettent aussi de rationaliser les différences entre les propriétés mécaniques obtenues à partir de simulations à l'échelle moléculaire,

*Intervenant

†Auteur correspondant: jeremieb@mit.edu

et celles déduites des tests nano mécaniques. Les premières sont majoritairement influencées par l'élasticité des feuillets constitutifs, alors que l'impact de l'énergie interfoliaire domine dans les secondes.

Etude des interactions entre des argiles crues et un consolidant à base de silicate d'éthyle pour le traitement des tablettes mésopotamiennes

Atika Chemmi * ^{1,2,3}, Corinne Soulie ¹, Ann Bourgès ⁴, Jean-Didier Mertz ⁴,
Gilles Wallez ^{2,3}, Anne Liegey, Anne Bouquillon ^{2,3}

¹ Laboratoire Matière Molle et Chimie (MMC) – CNRS : UMR7167, PSL Research University – 10 rue Vauquelin 75005 PARIS, France

² Institut de Recherche de Chimie de Paris (IRCP) – PSL Research University – 11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris, France

³ Centre de Recherche et de Restaurations des Musées de France (C2RMF) – PSL, Ministère de la Culture et de la Communication – 14 quai François Mitterrand 75001 Paris, France

⁴ Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) – Ministère de la Culture et de la Communication, CRC USR 3224 – 29 rue de Paris 77420 Champs-sur-Marne, France

Les tablettes cunéiformes mésopotamiennes en terre crue constituent un héritage exceptionnel pour l'Histoire de l'Humanité. Elles posent un problème aigu de conservation dans les musées, du à leur composition intrinsèque et à la présence de sels qu'il convient d'éliminer. Si la cuisson a longtemps été la solution de conservation privilégiée, des traitements plus respectueux de la matière sont recherchés. Au département des Antiquités Orientales du musée du Louvre, depuis une vingtaine d'années une consolidation avec du silicate d'éthyle (SILRES OH-100) préalable aux opérations de dessalement est mise en œuvre par des restaurateurs. Depuis 3 ans, à la demande du musée, une recherche est menée afin de valider cette approche et d'affiner les protocoles. Après une étude de la composition des tablettes (smectite (60-80%), illite (5-15%), chlorite (7-15%), kaolinite (5-10%) et palygorskite (5-10%)), nous avons travaillé sur des éprouvettes constituées soit d'argiles monominérales (kaolinite, illite et smectite), soit d'un mélange approchant celui des tablettes afin de mieux comprendre l'influence du TEOS sur les propriétés mécaniques et de transfert hydrique de ces matériaux (1).

Pour cette étude, nous nous focaliserons sur la nature des interactions entre deux types d'argiles crues (kaolinite et montmorillonite) et le consolidant inorganique (SILRES OH-100). Ce consolidant ne modifie ni la couleur, ni les caractéristiques minéralogiques des argiles. En revanche, il induit une modification des propriétés texturales de la montmorillonite. Les premiers résultats de cette recherche suggèrent qu'il faut plus de 10% de kaolinite dans le mélange des éprouvettes d'argiles pour s'assurer de l'efficacité du traitement.

(1) Tiennot et al. In BRIDGLAND J., Ed. ICOM-CC, 17th Triennial conference: preprints, Melbourne, 15-19 Septembre 2014, International council of Museums, ref. 0504-405.

*Intervenant

Le projet Recollect bénéficie d'un financement Paris Sciences et Lettres (PSL).

Recent progress in the synthesis of imogolite and imogolite-like clay minerals. A focus on the sphere/ tube transition

Pierre Picot* ¹, Liao Yuanyuan , Sophie Le Caer , Thibaud Coradin ²,
Antoine Thill ^{†‡ 3}

¹ Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) – CEA – CEA/Saclay DRF/IRAMIS/NIMBE UMR 3685/LIONS 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

² Sorbonne Universités, UPMC – Université Paris-Sorbonne - Paris IV – Univ. Paris 06, CNRS, Collège de France, Paris 75005, France, France

³ Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) – CEA – Gif/Yvette, France

Imogolite has been discovered more than 50 years ago in the weathering products of volcanic soils in Japan [1]. It has been quickly realized that imogolite is a ubiquitous clay mineral which can be readily synthesized in the laboratory using rather simple co-precipitation receipts [2]. From this initial discovery researchers have started to explore the possible modifications of the imogolite nanotubes. Many successful examples are now available [3,4]. Some of these chemical modifications were shown to be coupled with important structural modifications. The discovery of double walled germanium based imogolite] or the larger hybrid imogolite with a hydrophobic internal surface are good examples [5,6]. This growing number of new materials derived from imogolite and sharing the same imogolite local structure (ILS) is now making a new whole family of nanoclays.

The study of the synthesis of these new ILS materials has triggered much progress in the understanding of their formation mechanism. In this presentation, we will go through the recent discoveries about the formation mechanism of imogolite-like nanoclay. We will focus on recent investigations of the early constitution stage of imogolite. We will show that from the same starting conditions, it is possible to produce imogolite, allophane or mixture of both shapes.

These results demonstrate that imogolite and at least some allophanes can be considered as polymorphs of the ILS material. The control of the spherical or tubular shapes has barely been investigated. Bac et al. showed that in the case of germanium based imogolite, it is possible to go from mainly spherical to mainly tubular shape by changing the pH and salinity [7]. Abidin et al. using DFT simulations proposed that it is due to local properties of the Si-OH internal groups [8]. As sphere/tube transitions are also observed for hybrid ILS with the internal surface covered by Si-CH₃ groups an extension of this work as to be considered.

We propose a new hypothesis related to the mechanical properties of proto-imogolite. Using a simplified model accounting for border stress on small proto-imogolite, we show that it exits a size threshold for the sphere/tube transition. We suppose that this transition can at least in part explain the control in shape between ILS tube (imogolite) and sphere (proto-imogolite/allophane).

*Auteur correspondant: pierre.picot@cea.fr

†Intervenant

‡Auteur correspondant: antoine.thill@cea.fr

We believe this mechanism to be very general and may be of interest for other clay minerals for which a spontaneous curvature exists and a coexistence of spherical and tubular shapes has been described (for example halloysite).

Elaboration de microsphères d'Hydroxydes Doubles Lamellaires multifonctionnelles par séchage aérosol

Vanessa Prevot * ¹, Mohamed Mousa , Marko Pavlovic , Istvan Szilagyi ,
Gilles Mailhot , Claude Forano

¹ Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF-UMR 6296) – CNRS : UMR6296, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II – Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 CLERMONT-FERRAND, France

Le séchage aérosol largement utilisé dans le domaine agroalimentaire consiste à atomiser une suspension en gouttelettes micrométriques afin d'effectuer leur séchage dans un flux d'air chaud. En science des matériaux, ce procédé a été appliqué à la production de poudres inorganiques, hybrides organiques/inorganiques multifonctionnelles ou encore poreuses.¹ Au laboratoire, nous nous envisageons d'appliquer ce procédé à des suspensions colloïdales d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Les HDL de formule peuvent être décrites par un empilement de feuillets de type brucitique. La charge positive générée par la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents, est contrebalancée par la présence d'anions échangeables dans le domaine interfoliaire.² Les propriétés chimiques et physiques de ces composés en font des candidats de choix pour une valorisation dans des domaines variés allant de l'adsorption de polluants, leur photo/biodégradation, la catalyse hétérogène, au relargage contrôlé de principes actifs. Le contrôle de la morphologie des poudres d'HDL améliore les propriétés de surface et par conséquent les performances de ces matériaux dans certains de leurs domaines d'applications.

Grâce au séchage aérosol, des microsphères d'HDL sont facilement et rapidement élaborées à bas coût. La nanostructuration des plaquettes est maintenue même lors d'une remise en suspension et de réactions d'échanges anioniques. Nous montrerons également dans cette présentation, comment grâce à l'auto-assemblage de particules d'HDL et d'autres types de nanoparticules (TiO₂, latex) lors de ce type de séchage, des particules multicomposantes nanostructurées ont pu être élaborées donnant lieu par exemple à des hétérostructures HDL/TiO₂ mais également à des microsphères poreuses. Les propriétés des poudres ainsi élaborées vis-à-vis de l'adsorption et de la photodégradation de polluants seront aussi discutées.

REFERENCES:

1- A. Suhendi, A.Nandiyanto, M. Munir, T. Ogi, L. Gradon, K. Okuyama (2013), *Langmuir* 29 (43), 13152 ; C., Boissiere, D., Grosso, A., Chaumonnot, L., Nicole, C Sanchez. (2011), *Adv. Mater.*, 23: 599–

*Intervenant

2 - C. Forano, U. Costantino, V. Prevot and C. Taviot Gueho in Handbook of Clays Science
2nd Edition from F. Bergaya, G. Lagaly. Elsevier, 2013

Session Applications industrielles des
argiles (nanomatériaux, céramiques,
zéolites...)

Organoclays nonioniques : des matériaux polyvalents pour l'adsorption de produits pharmaceutiques

Tiago De Oliveira * ¹

¹ Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) – Université d'Orléans, CNRS : UMR7327, INSU, Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) – Campus Géosciences 1A, rue de la Férollerie 45071 Orléans cedex 2, France

L'adsorption sur un support solide poreux représente un processus efficace et facile à mettre en place pour piéger à la fois les micropolluants inorganiques et organiques sans toutefois induire une dégradation des molécules à traiter. Au contraire, des techniques plus complexes comme l'irradiation UV, l'ozonation ou bien l'oxydation avancée qui dégradent efficacement les polluants mais ont été reconnues pour générer des produits de dégradation pouvant montrer une toxicité plus accrue que les polluants initiaux. Les matériaux lamellaires et plus particulièrement les minéraux argileux de par leur grande surface spécifique, leur comportement hydrique singulier sont reconnus pour leurs propriétés d'adsorption particulières de nombreux polluants organiques et inorganiques. L'intercalation de tensioactifs au sein de leur espace interfeuillet permet de moduler leur nature chimique avec expansion de l'espace interfeuillet en ajoutant des sites hydrophobes. Les matériaux hybrides obtenus (organoclays dans le cas de minéraux argileux) montrent des capacités d'adsorption notables pour de nombreux composés organiques et ont été récemment proposés comme matrice de confinement pour des produits pharmaceutiques (PPs) [1-2], fréquemment retrouvés dans les réseaux d'eaux usées et de surface [3].

Dans la présente contribution, l'adsorption de PPs sur des minéraux argileux non traités et leurs dérivés préparés à partir de différents surfactants cationique et non-ionique a été étudiée pour diverses conditions expérimentales (pH, température, force ionique...) pour simuler le milieu naturel. Les données expérimentales obtenues par un ensemble de techniques complémentaires (diffraction des rayons X, spectroscopies infrarouge et ultraviolet-visible) révèlent que les organoclays préparés avec des surfactants non-ioniques, du fait de leurs caractères hydrophile et hydrophobe, montrent une polyvalence pour l'adsorption de nombreux PPs [4].

Références:

De Oliveira, T., Guégan, R. (2016). Coupled Organoclay/Micelle Action for the Adsorption of Diclofenac. *Environmental Science & Technology* 50, 10209-10215.

De Oliveira, T., Guégan, R., Thiebault, T., Le Milbeau, C. Muller, F., Teixeira, V., Giovanela, M., Boussafir, M. (2017). Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials* 323, Part A, 558-566.

*Intervenant

Thiebault T., Guégan R., Boussafir M., (2015) Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *Journal of Colloid and Interface Science*, 453, 1-8.

Guégan R., Giovanela M., Motelica-Heino M. (2015). Nonionic organoclay: A 'Swiss Army knife' for the adsorption of organic micro-pollutants? *J. Colloid Interface Sci.* 437 (1) 71-79.

Etudes géologique, physicochimique et comportement thermique des argiles de la formation Drija (Jebel Bargou) et possibilité d'utilisation pour la fabrication de céramique

Ali Bennour * ¹

¹ Office National des Mines – Laboratoire de minéralogie, Office National des mines, Z. I. Charguia 1, 3023, Tunisie, Tunisie

Le présent travail a pour objectif essentiel d'étudier les possibilités de l'utilisation des argiles de l'Aptien inférieur (formation Drija) dans le domaine de la céramique. La caractérisation physico-chimique de ces argiles a été réalisée par une batterie de méthodes analytiques (diffraction des rayons X, analyse chimique, surface spécifique, limites d'atterberg, courbe de bigot). L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X sur roche totale et sur la fraction argileuse révèle la présence de minéraux phylliteux (illite, kaolinite et des interstratifiés illite/smectite). Les minéraux associés sont essentiellement représentés par la dolomite, la calcite, le quartz et le feldspath et occasionnellement par le gypse. L'analyse chimique des éléments majeurs révèle des teneurs en Al₂O₃ (11.6 -18.58%) et en SiO₂ (32.58 - 58.68 %) avec un rapport SiO₂/Al₂O₃ atteignant 3 et de faibles taux en CaO reflétant un caractère peu calcique de ces argiles. Le traitement thermique, à différentes températures de cuisson : 25 °C, 300 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C et 1200 °C pendant trois (03) heures avec une vitesse de cuisson de 10 °C/min, ont révélé des transformations observées à 1000 °C avec l'apparition de nouvelles phases cristallines. Les résultats illustrés à partir des courbes de séchage de deux échantillons montrent que ces argiles ont un comportement de séchage rapide attesté par un retrait de séchage relativement faible. Des essais semi industriels de fabrication de biscuits de faïence sont satisfaisants avec une couleur rouge brique et une bonne sonorité. Les résultats obtenus révèlent que les argiles de la formation Drija d'âge aptien inférieur de la région de Bargou peuvent être utilisées dans la céramique traditionnelle.

*Intervenant

Détermination de l'origine des argiles utilisées dans la fabrication des céramiques archéologiques des monuments historiques de la ville Marrakech, Maroc.

Mouhssin El Halim ^{*† 1}, Lahcen Daoudi ¹, Mériam El Ouahabi ², Nathalie Fagel ²

¹ Laboratoire des géosciences, géoressources et environnement – Maroc

² Laboratoire de Géochimie, Argiles et environnements sédimentaires – Belgique

L'art de fabriquer des poteries en modelant et en cuisant l'argile a été pratiqué par les civilisations les plus anciennes, les sites archéologiques de la ville de Marrakech (Tombeaux Saadiens et Palais Elbadi) contiennent des vestiges précieux de la poterie Saadienne qui date du XVIème siècles, et ils sont classés comme patrimoine mondial par l'UNESCO depuis 1985. Cependant, cet héritage subit de plus en plus une dégradation continue et cela en dépit des efforts déployés par le Ministère pour le sauvegarder et le mettre en valeur. Très peu d'études scientifiques ont été entreprises pour caractériser les matériaux céramiques utilisés dans la construction de ces monuments Saadiens.

Dans ce contexte, cette étude consiste à déterminer l'origine et les caractéristiques de la matière première utilisée dans la fabrication des céramiques archéologiques du Palais El Badi et des Tombeaux Saadiens. Trois types de céramiques, dont la céramique de décoration (Zellige), la céramique utilitaire (Canaux d'irrigation en terre) et la céramique structurelle (Briques), ont été identifiés. Les caractéristiques minéralogiques, chimiques et structurales de ces matériaux ont été étudiées, successivement par diffraction des rayons X (DRX), Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et par microscopie (Microscopie optique, Cathodoluminescence et MEB) au laboratoire des argiles et environnement sédimentaire (AGEs) à Liège.

Les résultats obtenus montrent que la matière première d'origine argileux-calcaire a été utilisée pour fabriquer ces céramiques. Pour le zellige, l'argile utilisé est originaire de la région de Fez (site de Benjellikh) au nord-est du Maroc, alors que pour les briques et les canaux d'irrigation, l'argile a été collectée dans la région de Marrakech (Argile de Oued Tensift). Cette étude permettra le choix de la matière première appropriée pour toute tentative de restauration et d'entretien des céramiques archéologiques des monuments historiques du Marrakech.

Mots clés : Argiles, Céramiques archéologiques, Monuments historiques, Maroc.

*Intervenant

†Auteur correspondant: elhalim.mouhsin@gmail.com

Elaboration of carminic acid – smectites hybrids pigments: Focus on chemical interactions

David Guillermin * ¹, Maguy Jaber ¹, Baptiste Rigaud ², Laurent Michot ³, Sébastien Balme ⁴

¹ Sorbonne Universités, Laboratoire d'Archéologie Moléculaire et Structurale, UMR 8220, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, France – CNRS : UMR8220 – France

² Sorbonne Universités, Institut des Matériaux de Paris Centre, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, France – Université Pierre et Marie Curie [UPMC] - Paris VI – France

³ Sorbonne Universités, Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes interfaciaux, UMR 8234, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris, France – CNRS : UMR8234 – France

⁴ Institut Européen des Membranes, UMR 5635, Montpellier - France – CNRS : UMR5635 – France

Fading of dyes is a common phenomenon observed on painting. Many cases were reported as famous painting "L'Église d'Auvers sur Oise" from Vincent van Gogh (pink fading of Eosin [1]). Other painters, as Auguste Renoir with "Bal du Moulin de la Galette" 20 years later, were so surprised by the degradation of their painting that they did not recognized their own work. Reasons of fading are various: exposition to light, wet atmosphere, temperature changes, pollution from human activities or urban area, and also the activity of pests and microorganisms as fungi and bacteria.

Meanwhile, a well-known example of organic-inorganic pigment called Maya blue crossed ages with its astonishing resistance [2]. Most of the painted walls from the 9th century was degraded but the Maya blue remained unspoiled.

This study aims to synthetize new hybrid materials with enhanced photo-chemical resistance, by using inorganic matrix to prevent the decomposition of unstable organic dyes. Carminic acid was used as natural red dye, and several smectite (mainly Montmorillonite) were employed as supporting mineral.

The clay mineral surface charge was inverted by a cationic polymer. Adsorption of the later and the carminic acid molecules was done by wet impregnation in presence of an excess of water. The free organic molecules were removed by washing with water. The cationic polymer is intercalated in the interlayer space as attested by XRD. The dye molecules are probably adsorbed on the edges. ¹³C NMR spectroscopy stress on the presence of hydrogen bonds between the edges of the clay mineral and the carminic acid. The interactions involved between the inorganic and organic parts influence directly the release properties of the organic molecules in different solvent. The photo-stability of the new pigments was investigated under focused light. Color changes were followed using CIE L*a*b* parameters. The inversion of surface charge seems to increase the photo-stability of the new pigments compared to the one prepared without any cationic polymer.

*Intervenant

References:

- Frédéric, F.; de Viguerie, L.; Balme, S.; Janot, J-M; Walter, P.; and Jaber, M.; (2015) Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid, *Applied Clay Science*, 130, 12-17.
- van Olphen H. (1966) "Maya Blue: A Clay-Organic Pigment?" *Science, New Series*, **154**, 645-646

Les sédiments des Pertuis charentais, des matériaux fins naturels valorisables dans l'industrie de la terre cuite ?

Frédéric Haurine ^{*† 1,2,3}, Isabelle Cojan^{‡ 2}, Marie-Anne Bruneaux^{§ 3}

¹ Geosciences Paris Sud (GEOPS) – Université Paris Sud - Paris XI – rue du Belvédère, Bât 504 91405 Orsay, France

² MINES-ParisTech-PSL Research University (Geosciences) – MINES-ParisTech-PSL Research University, Geosciences – 35 rue Saint-Honoré 77305 Fontainebleau cedex, France

³ Centre Technique Matériaux Naturels de Construction (CTMNC) – - - 17, rue Letellier 75786 Paris Cedex 15, France

Dans le contexte de préservation de la ressource naturelle, se pose, pour l'industrie de la terre cuite, consommatrice de ressources fossiles, la question du renouvellement de sa principale matière première, les matériaux fins argileux. L'industrie française des tuiles et briques consomme chaque année environ 7 Mt de ces matériaux dits fossiles et donc considérés comme non-renouvelables. La valorisation d'aterrissements de sédiments fins constituerait une source alternative de matériaux pour cette industrie.

Les atterrissements côtiers, sédiments transportés principalement par les fleuves, la dérive littorale et les courants de marées, s'accumulent sur certaines zones du littoral français, dont les Pertuis charentais. Chaque année, environ 1,5 Mt de sédiments majoritairement fins s'y accumulent (Weber, 2004).

A l'aide du Cadre Minéralogique de Référence (CMR), établi à partir de mélanges de production de l'industrie des tuiles et briques (Haurine et al., 2016), puis d'analyses granulométriques et d'essais matériaux, les sédiments fins des Pertuis charentais montrent des caractéristiques compatibles avec une utilisation comme matière première dans l'industrie de la terre cuite. Ces sédiments pourraient ainsi contribuer au renouvellement de la ressource en matériaux fins autant du point de vue qualitatif (bonnes caractéristiques) que quantitatif puisque les volumes en question représentent plus de 20 % des volumes consommés annuellement à l'échelle du territoire. Le littoral dans les Pertuis charentais comprend des sites naturels préservés, ainsi que des zones aménagées que sont les ports et les productions conchylicole et ostréicole dont certains nécessitent un entretien régulier par dragage.

Les caractéristiques compatibles avec une utilisation par l'industrie de la terre cuite des sédiments des Pertuis charentais résultent de mélanges naturels entre les produits d'altération de roches intrusives et sédimentaires le long des cours d'eau et des apports par la dérive littorale, constitués en grande partie de produits en provenance de l'estuaire de la Gironde. La variabilité

*Intervenant

†Auteur correspondant: frederic.haurine@u-psud.fr

‡Auteur correspondant: isabelle.cojan@mines-paristech.fr

§Auteur correspondant: bruneaux.ma@ctmnc.fr

de la minéralogie des sédiments des Pertuis est abordée à partir d'un échantillonnage spatial allant de l'estuaire de la Gironde au nord du Pertuis Breton.

Haurine F., Cojan I., Bruneaux M.A., 2016. *Applied Clay Sciences*, 132-133, p. 508-517.
Weber, N., 2004. Thèse Univ. La Rochelle.

Adsorption de l'Amarante sur une matrice argileuse ” Smectite – Chitosane ”

S Hamza ¹, F. Lehabab ¹, K Sahel , A. Lopez Galindo ², F Hamidi ¹, F. Mohktari-Belkhadem ^{*† 1}

¹ USTO – Laboratoire des éco-matériaux fonctionnels et nano structurés, Faculté de Chimie, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, USTO, Oran, Algérie, Algérie

² Instituto Andaluz de Ciencias de la tierra – Instituto Andaluz de Ciencias de la tierra, Universidad de Granada, Espagne, Espagne

Actuellement, un des problèmes environnementaux les plus graves est la pollution de l'hydrosphère, qui est menacée, pour une grande part, par l'activité humaine. Parmi les polluants, on cite les colorants, composés organiques utilisés dans de nombreuses industries : papeteries, cosmétiques, agroalimentaires, textiles, agriculture produits pharmaceutiques, ainsi que dans des diagnostics médicales...etc ... Leur élimination représente un des principaux problèmes dans le processus de traitement des rejets liquides. Plusieurs types sont très toxiques, carcinogène, mutagène et difficilement biodégradables.

Durant les trois dernières décennies, plusieurs méthodes de traitement des eaux résiduaires ont été utilisées d'une manière sélective suivant le type d'industrie et le type de rejet. On peut citer, l'adsorption, la coagulation -floculation, les traitements biologiques, la séparation membranaire et l'oxydation chimique.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les odeurs et les polluants organiques. Malheureusement, La plupart des systèmes d'adsorption conventionnels utilisent le charbon actif malgré son coût de production et ses difficultés de régénération. Ceci a donc encouragé les travaux de recherche vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins couteux et largement disponibles.

Récemment, les recherches se sont orientés vers l'étude des produits chitineux et leurs dérivés, en particulier le chitosane qui se révèle le plus attractif économiquement. Ses propriétés intrinsèques, son abondance, sa biodégradabilité constituent des atouts majeurs pour son utilisation pour une dépollution respectueuse de l'environnement. L'efficacité des argiles dans les processus de dépollution connaît elle aussi un grand succès mais son utilisation reste quelques fois limitée. Son implication dans les processus d'adsorption concerne principalement les colorants cationiques. Sa valorisation par modification en présence du chitosane va ouvrir le champ à son utilisation même en présence de colorants anioniques

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de matériaux à base de chitosane et de smectite et à l'étude de leurs interactions avec un colorant azoïque nommé l'Amarante.

Mots Clés : Smectite, Chitosane, Diffraction des rayons X, Adsorption, Amarante,

*Intervenant

†Auteur correspondant: belkhadem@yahoo.com

Session Avancées technologiques et
méthodologiques pour l'analyse des
argiles

Imagerie et caractérisation structurale de nanoparticules de HgS dans la matière organique : résultats et défis

Anne-Claire Gaillot ^{*† 1}, Oleg Lebedev ², Denis Pelloquin ², Martine Lanson ³, Alain Manceau ³

¹ Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN) – CNRS : UMR6502, Université de Nantes – Université de Nantes, CNRS, 2 Rue de la Houssinière - BP 32229 44322 NANTES CEDEX 3, France

² Laboratoire de cristallographie et sciences des matériaux (CRISMAT) – CNRS : UMR6508, Université de Caen Basse-Normandie, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen – 6 Bvd du maréchal Juin 14050 CAEN CEDEX 4, France

³ Institut des sciences de la Terre (ISTerre) – Institut de recherche pour le développement [IRD] : UR219, OSUG, INSU, Université Joseph Fourier - Grenoble I, Université de Savoie, IFSTTAR-GERS, IFSTTAR, CNRS : UMR5275, PRES Université de Grenoble – Université Grenoble Alpes, 38058 Grenoble cedex 9, France

Le mercure, d'origine naturelle ou industrielle, est l'un des contaminants inorganiques les plus toxiques pour l'ensemble des organismes vivants, et ceci malgré sa relative faible concentration dans les sols et milieux aquatiques. Sa forme méthylée est extrêmement neurotoxique, principalement pour les organismes supérieurs en raison de sa bioaccumulation dans la chaîne alimentaire. Cependant, l'affinité chimique élevée du mercure pour le soufre réduit diminue le taux de méthylation via la formation de complexes avec les groupements thiols de la matière organique et la précipitation de sulfures de mercure en conditions anoxiques. Des mesures de spectroscopie XANES de complexes Hg-matière organique vieillissant pendant plusieurs semaines dans le noir et en milieu oxygéné ont montré qu'ils évoluaient progressivement en sulfure de mercure. Des observations en microscopie électronique ont été réalisées pour visualiser ces précipités car leur formation infirme le paradigme longtemps retenu en géochimie d'après lequel les ions sulfure sont nécessaires à la formation de sulfures de métaux. Des nanoparticules de HgS de 3-5 nm ont été imagées par HRTEM conventionnel. Cependant, en raison de la faible teneur en Hg dans les échantillons (200 ppm) et de la petite taille des précipités, leur localisation et caractérisation fine restent difficiles. Le faible signal et la résolution spatiale limitée de la spectroscopie EDX sur un microscope conventionnel restreint l'identification de la nature d'une majeure partie des précipités observés à l'interprétation équivoque d'un fort contraste de diffusion dû à l'élément Hg. Des techniques récentes, comme le STEM-HAADF à moyenne et haute-résolution sur microscope corrigé des aberrations sphériques, couplé avec le STEM-EDX, permettent désormais de surmonter en partie ces difficultés, et d'imager la distribution du mercure dans l'échantillon jusqu'à une échelle sub-nanométrique, et d'en caractériser la structure.

*Intervenant

†Auteur correspondant: Anne-Claire.Gaillot@cnrs-imn.fr

Caractérisation de la taille, la forme, la charge des argiles

Michel Terray * ¹

¹ Malvern Instruments (Malvern Instruments) – Malvern Instruments – 30 Rue Jean Rostand, 91893
Orsay cedex, France

Présentation des avancées technologiques et méthodologiques chez Malvern d'intérêt pour
l'analyse des argiles.

*Intervenant

Les avancées technologiques des détecteurs pour la diffraction des rayons-X

Francis De Prins ^{*† 1}

¹ Bruker France SAS (Bruker France SAS) – Bruker France SAS – 4 allée Hendrik Lorentz Bât. A5 -
Parc de la Haute Maison Champs-sur-Marne F-77447 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

Présentation des derniers développement technologiques chez Bruker, d'intérêt pour l'analyse
des argiles par diffraction des rayons X.

*Intervenant

†Auteur correspondant: francis.deprins@bruker.com

Liste des auteurs

Abramson, Sébastien, 4
AMAKRANE, JEMAA, 10
Aymonier, Cyril, 19
AZDIMOUA, Ali, 10

Balme, Sébastien, 36
Baronnet, Alain, 16, 23
BENNOUR, Ali, 34
Berthonneau, Jeremie, 23
Bonnelye, Audrey, 12
Borschneck, Daniel, 12
Bouquillon, Anne, 25
Bourbon, Xavier, 15
Bourgès, Ann, 25
BRUBACH, Jean-Blaise, 18
BRUNEAUX, Marie-Anne, 38

Carême, Christel, 19
Castilla, Raymi, 12
Chemmi, Atika, 25
Claverie, Marie, 19
Cojan, Isabelle, 38
Coradin, Thibaud, 27

Dabat, Thomas, 21
Daoudi, Lahcen, 35
David, Christian, 12
De Oliveira, Tiago, 32
De Prins, Francis, 44
Delville, Alfred, 16
Dick, Pierre, 12
Dupuy, Colin, 15

EL Halim, Mouhssin, 35
EL HAMMOUTI, Kamal, 10
El Ouahabi, Mériam, 35

Fagel, Nathalie, 10, 35
Ferrage, Eric, 16, 21
Fery-Forgues, Suzanne, 19
Forano, Claude, 29

Gaillot, Anne-Claire, 42
Gharzouni, Ameni, 15
Gout, Claude, 12
Grégoire, Brian, 21
GRAUBY, Olivier, 16
Grauby, Olivier, 19, 23
Guglielmi, Yves, 12
Guillermin, David, 36

Hamidi, F, 40
Hamza, S, 40

Haurine, Frédéric, 38
Henry, Pierre, 12
Hoover, Christian, 23
Housni, Sofia, 4
Hubert, Fabien, 16, 21

JABER, Maguy, 36

Labille, Jerome, 7
Lainé, Maxime, 18
Lanson, Martine, 42
LE CAER, Sophie, 18
Le Caer, Sophie, 27
Le Crom, Sébastien, 6
Le Roux, Christophe, 19
Lebedev, Oleg, 42
Lefevre, Mélody, 12
Lehbab, F., 40
Levitz, Pierre, 16
LIAO, YuanYuan, 18
Liegey, Anne, 25
Lopez Galindo, A., 40

Mailhot, Gilles, 29
Manceau, Alain, 42
Marry, Virginie, 6
Martin, François, 19
Matray, Jean-Michel, 12
Mazurier, Arnaud, 21
Mertz, Jean-Didier, 25
Miche, Hélène, 12
Michot, Laurent, 4, 16, 36
Micoud, Pierre, 19
Mohktari-Belkhadem, F., 40
Mousa, Mohamed, 29

Ollivier, Patrick, 7

Pariat, Anne, 7
Pavlovic, Marko, 29
Pellenq, Roland, 23
Pelletier, Manuel, 18
Pelloquin, Denis, 42
PICOT, Pierre, 18, 27
Poirier, Mathilde, 19

Praetorius, Antonia, 7
PREVOT, Vanessa, 29

Radakovitch, Olivier, 7
Rigaud, Baptiste, 36
Robinet, Jean-Charles, 6
Rossignol, Sylvie, 15
Roy, Pascale, 18

Sahel, K, 40
Sani-Kast, Nicole, 7
Scheringer, Martin, 7
Schubnel, Alexandre, 12
Slomberg, Danielle, 7
Soulie, corinne, 25
Szilagyi, Istvan, 29

Terray, Michel, 43
Tertre, Emmanuel, 16, 21
Texier-Mandoki, Nathalie, 15
Thill, Antoine, 27
Tournassat, Christophe, 6

Ulm, Franz Josef, 23

Wallez, Gilles, 25

Yuanyuan, Liao, 27

